

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



541462

(43) 国際公開日  
2005年3月24日 (24.03.2005)

PCT

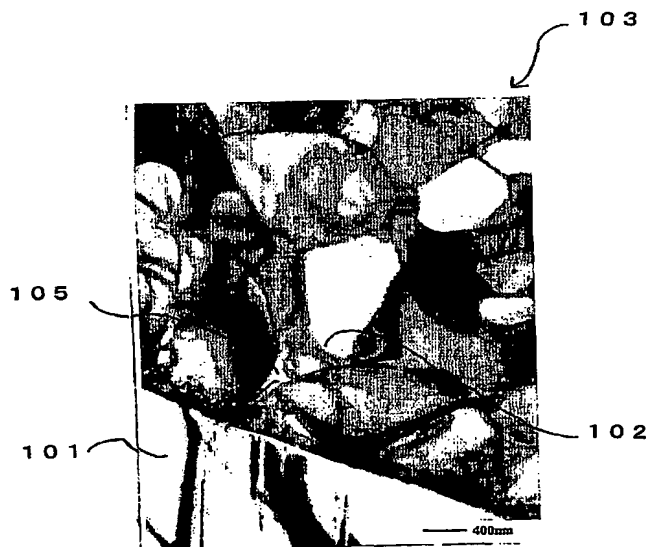
(10) 国際公開番号  
WO 2005/026074 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/565, 38/00, B01D 39/20 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/013705 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北工場内 Gifu (JP). 佐藤 寛樹 (SATO, Hiroki) [JP/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社 大垣北工場内 Gifu (JP).  
(22) 国際出願日: 2004年9月13日 (13.09.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 小川 順三, 外 (OGAWA, Junzo et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ: 特願2003-361229 2003年9月12日 (12.09.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5030917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).

[続葉有]

(54) Title: SINTERED CERAMIC COMPACT AND CERAMIC FILTER

(54) 発明の名称: セラミック焼結体およびセラミックフィルタ



(57) Abstract: A sintered ceramic compact, characterized in that it comprises ceramic coarse particles and a polycrystalline binding layer composed of ceramic fine particles and/or aggregates thereof which are present among the ceramic coarse particles in such a manner as to link them and have an average particle diameter less than that of said coarse particles; and a ceramic filter manufactured by using the sintered ceramic compact. The sintered ceramic compact or the ceramic filter can suppress the occurrence of a large crack due to the break of particles of silicon carbide in the case wherein a thermal stress is applied to the sintering compact in a re-treatment or the like, can suppress the deterioration of a catalyst carried on it in the case that it is re-treated repeatedly, and thus can be used stably for a long period of time.

(57) 要約: 再生処理等で熱応力がかかった際に、炭化珪素の粒子が破壊されることによって大きなクラックが発生するのを抑制でき、また、再生処理を繰り返し行った際に、担持した触媒が劣化するのを抑制でき、長期にわたって安定して

[続葉有]

WO 2005/026074 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

使用することができるセラミック焼結体ならびにセラミックフィルタを提供することを目的とする。本発明は、セラミック粗粒子、およびこのセラミック粗粒子群間にあってこれらを繋ぐように存在し、該セラミック粗粒子よりもその平均粒子径が小さなセラミック微粒子および/またはこれらの集合体からなる多結晶体の接合層とからなること特徴とするセラミック焼結体、ならびにこのセラミック焼結体を用いて作製されたセラミックフィルタ。

## 明 細 書

## セラミック焼結体およびセラミックフィルタ

## 5 関連出願の記載

本出願は、2003年9月12日に出願された日本特許出願2003-361229号を基礎出願として、優先権主張する出願である。

## 技術分野

- 10 本発明は、セラミック焼結体およびこのセラミック焼結体を用いて作製されたセラミックフィルタ、とくに、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパーティキュレート等を除去するために用いられるセラミックフィルタに関するものである。なお、このセラミックフィルタには、触媒を担持させることができる。

15

## 背景技術

- バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガスは、微小なパーティキュレートを多く含有していることから、環境や人体に害を及ぼすことが指摘されている。従って、この排気ガスについては、前記パーティキュレー
- 20 トを除去して浄化することが求められている。このような要請に応えるために、排気ガス浄化用フィルタ、例えば、多孔質セラミックからなるハニカム構造のフィルタが開発されている。

- 図6は、従来のハニカム構造のセラミックフィルタの例を示す。この従来フィルタは、排気ガス流路となる多数のセル31がセル壁33を隔てて長手方向に並
- 25 列された円柱状のハニカム構造体30からなるものである。

前記セル31は、図6(b)に示すように、排気ガスの流入側または排出側の端部のいずれか一方が封止材32により目封じされ、あるセル31に流入した排

気ガスは、これらのセル 31 を隔てるセル壁 33 を通過して、他のセル 31 から流出するようになっている。

このようなハニカム構造体 30 が内燃機関の排気通路に設置されると、内燃機関より排出された排気ガス中のパーティキュレートは、このハニカム構造体 30 を  
5 通過する際にセル壁 33 により捕捉され、その結果、排気ガスの浄化が行われる。

このようなハニカム構造のフィルタ材料としては、従来、コーージェライト等の酸化物、炭化物等が用いられている。なかでも、炭化珪素は、熱伝導性、耐熱性、機械的特性および耐薬品性等に優れるという利点がある。

例えば、特開昭 60-264365 号公報には、平均アスペクト比が 2~50  
10 の板状結晶を主体として構成される三次元の網目構造を有する多孔質炭化珪素焼結体が開示されている。

特開平 4-187578 号公報には、平均粒径が 0.3~50  $\mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末と、平均粒径が 0.1~1.0  $\mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末とを混合した原料粉末を成形し、焼成する多孔質炭化珪素焼結体の製造方法が開示されている。

15 特開平 5-139861 号公報には、平均粒径が 0.5~100  $\mu\text{m}$  の炭化珪素粉末と、平均粒径が 0.1~5  $\mu\text{m}$  の  $\beta$  型多結晶炭化珪素粉末とを混合した原料粉末を焼成する  $\beta$  型多孔質炭化珪素焼結体の製造方法が開示されている。

特開平 6-182228 号公報には、比表面積が 0.1~5  $\text{m}^2/\text{g}$ 、不純物成分が 1.0~5% の炭化珪素粉末を成形及び焼成する触媒担体の製造方法が開  
20 示されている。

特開平 9-202671 号公報には、平均粒径が 0.3~50  $\mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末、平均粒径が 0.1~1.0  $\mu\text{m}$  の  $\beta$  型炭化珪素粉末等を混合した原料組成物を成形し、焼成する炭化珪素質ハニカムフィルタの製造方法が開示されている。

25 特開 2000-16872 号公報には、平均粒径が 5~100  $\mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末、平均粒径が 0.1~1  $\mu\text{m}$  の  $\alpha$  型又は  $\beta$  型炭化珪素粉末を混合した混合物を成形し、焼成する多孔質炭化珪素焼結体の製造方法が開示されている。

特開 2001-97776 号公報には、多孔質組織を構成する炭化珪素結晶粒子同士がネック部によって結合された焼結体であって、ネック部がなめらかな曲線状になっている多孔質炭化珪素焼結体等が開示されている。

排気ガス浄化用フィルタは、一般に、一定量のパティキュレートを捕集した後、  
5 そのパティキュレートを燃焼除去するための再生処理が施される。しかしながら、炭化珪素製フィルタは、これを再生処理すると、その際に発生する熱応力により、フィルタ自体に大きなクラックが発生することがあった。クラックが生じたフィルタは、これを長時間使用すると、そのクラックから排気ガスが漏れだし、パティキュレートの捕集が不完全になるという問題があった。このようなクラックは、  
10 炭化珪素粒子を横断して発生し、フィルタを破壊することもある。

また、特開 2002-201082 号公報には、炭化珪素粒子等の耐火性粒子と金属珪素とを含む多孔質のフィルタ用ハニカム構造体が開示されている。この種のハニカム構造体には、触媒が担持されており、その触媒は、パティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させたり、CO、HC 及び NO<sub>x</sub> 等の有害な  
15 ガス成分を浄化する役割を担うものである。また、この触媒は、該ハニカム構造体への分散度が高いほどパティキュレートおよび有害なガス成分との反応サイトが増大し、活性が高くなる。しかし、高温になると、触媒の分散度を高くするために用いられたアルミナ等の触媒担体の比表面積が減少したり、触媒自身のシンタリングが起こる。その結果として、かえって分散度が悪くなることが知られて  
20 いる。また、この種のハニカム構造体は、炭化珪素のみからなるハニカム構造体に比べ、熱伝導率が低いため、再生処理時に、同量のパティキュレートを燃焼させた場合、セルの表面等のパティキュレートの燃焼部分からの熱が拡散しにくく、燃焼部分が極めて高温となり、担持した触媒の活性が低下してしまうことがあった。従って、耐火性粒子と金属珪素とを含むハニカム構造体は、これを再生処理  
25 すると、目視で確認できるような大きさのクラックが生じることがあった。

本発明の目的は、従来技術が抱えている上記課題を解決するためになされたものである。即ち、熱応力がかかったときに、セラミック粒子が破壊されることに

よって生じるクラックを抑制したり、繰り返しの熱応力がかかった際に、担持した触媒が劣化するのを抑制することができ、長期にわたって安定して使用することができるセラミック焼結体、およびこのセラミック焼結体を用いて作製されたセラミックフィルタを提供することにある。

5

#### 発明の開示

本発明は、セラミック粗粒子と、このセラミック粗粒子の間であってこれらを繋ぐように存在し、該セラミック粗粒子の平均粒径よりも小さい平均粒径のセラミック微粒子を含む接合層と、からなることを特徴とするセラミック焼結体である。

10

本発明において、前記セラミック粗粒子は、単結晶体である。

また、本発明において、前記接合層は、前記セラミック粗粒子の平均粒径より小さい平均粒径のセラミック微粒子および／またはこれらの集合体の焼結体によって形成されていること、前記セラミック粗粒子よりも強度が小さい脆性体であること、複数個のセラミック微粒子からなる多結晶体であること、前記セラミック微粒子が粒界を残存しまま焼結したものによって形成されたものであること、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン、クロムおよび酸化物から選ばれるいずれか1種以上の焼結助剤を含有すること、そして、この焼結助剤の含有量は、セラミック粗粒子中に含まれる焼結助剤の量よりも多くしたこと、を特徴とする。

15

本発明のセラミック焼結体はまた、前記セラミック粗粒子と前記セラミック微粒子との平均粒径比が15:1～1:200であること、前記セラミック粗粒子と前記セラミック微粒子との総重量比は1:1～1:9であることを特徴とする。

20

次に、本発明は、ガスの流路となる多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並列しており、かつこれらのセルのうちのいずれか一方の端部が封止された、柱状の多孔質セラミック部材の1つまたは複数個の組合わせからなるハニカム構造のセラミックフィルタであって、このフィルタ本体が、セラミック粗粒子と、このセラミック粗粒子の間であってこれらを繋ぐように存在し、該セラミック粗粒子

25

の平均粒径よりも小さい平均粒径のセラミック微粒子を含む接合層と、からなることを特徴とするセラミック焼結体によって形成されていることを特徴とするセラミックフィルタを提案する。

- 5 本発明の上記セラミックフィルタにおいて、前記セラミック粗粒子および前記接合層の具体的な構成については、上述したセラミック焼結体で説明したのと同じであるから、詳しい説明は省略する。

本発明において用いられるセラミックは、例えば、アルミナ、ジルコニア、ムライト、シリカ、コージェライトム、ムライト等が使用できる。

- 10 上記窒化物セラミックとしては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等がある。

また、炭化物セラミックとしては、例えば、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等がある。

これらのセラミックは、単独で用いてもよく、2種以上を混合したものであってもよい。

- 15 本発明において、上記セラミック焼結体は、前記セラミック粗粒子および前記接合層として炭化珪素を用いること、そして、そのセラミックは、粒子の粒径分布（縦軸：粒子数、横軸：粒径）によると、ピークを示す粒径が2つ存在するものであり、平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以上であるものを用いることが好ましい。

また、上記セラミック焼結体は、多孔質体であることが好ましい。

- 20 以下、本発明のセラミック焼結体について、主として炭化珪素を用いた例について説明する。従って、以下の説明において、セラミック焼結体は炭化珪素焼結体といい、炭化珪素からなる上記粗粒子は、炭化珪素粗粒子といい、セラミック微粒子を炭化珪素微粒子とすることがある。

- 25 また、本発明のセラミックフィルタにおける構造の特徴であるハニカム構造体とは、排ガス流路となる多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並列配置された柱状のものであって、一体型のものと集合型の両方がある。ここで、一体化した構造を有する一体型ハニカム構造体とは、全体が単一体として成形されたもので

あり、一方、集合型ハニカム構造体とは、セラミック焼結体（ユニット）がシール材層を介して複数個組み合わせられた構造を有するものである。

本発明のセラミックフィルタは、上記炭化珪素焼結体を用いた集合型ハニカム構造体を用いて作製することが好ましい。

- 5      集合型ハニカム構造のセラミックフィルタは、各ユニット間だけでなく、その外周面にも、シール材層が形成されていることが好ましく、これらのシール材層は、接着機能を有する接着剤を用いることが好ましい。

- 10      上述した構成を有する本発明のセラミック焼結体、即ち、炭化珪素焼結体は、上述したように、炭化珪素粗粒子と炭化珪素微粒子との平均粒径比を  $15 : 1 \sim 200 : 1$  とし、かつ、総重量比を  $1 : 1 \sim 9 : 1$  とすること、および前記炭化珪素粗粒子の間に、炭化珪素微粒子および／または炭化珪素微粒子群によって形成された多結晶質体からなる接合層を介在させたことから、この接合層が、上述した熱衝撃を緩和する機能を発揮して、該焼結体にクラックが入るのを効果的に阻止できるようにした点に特徴がある。

- 15      また、かかる炭化珪素焼結体では、炭化珪素粗粒子の平均粒子直径を  $30 \mu m$  以上にすることで、上記接合層の数が少なくなる一方で、この接合層 1 個あたりの上記炭化珪素微粒子の数が多くなるので、上記炭化珪素微粒子および／または上記炭化珪素微粒子群により形成された多結晶質体からなる層（接合層）の厚みを十分に確保することが可能となり、上述した熱衝撃の緩和に対して有効に作用する。なお、上記接合層とは、上記炭化珪素粗粒子の個々の粒子どうしが 1 以上  
20      の上記炭化珪素微粒子および／または上記炭化珪素微粒子により形成された多結晶質体を介して結合している結合部分を意味する。

- 25      また、上記炭化珪素焼結体を用いて作製された本発明にかかるセラミックフィルタでは、シール材層の作用によりハニカム構造体全体を包囲圧縮することができ、衝撃や熱応力等による微小なクラックが目視できるような大きさにまで進展すること、およびクラックの発生に伴う炭化珪素粒子の脱粒を効果的に防止することができるようになる。



上記炭化珪素焼結体が用いられ、このような焼結体を用いて作製されたハニカム構造体がシール材層を介して複数個組み合わせられて一体化してなる集合型セラミックフィルタでは、上記シール材層により熱応力を低減して耐熱性を向上させること、およびハニカム構造体の個数を増減させることで自由にその大きさを調

5 できる点で有利であり、このようなフィルタでは、セルを隔てるセル壁により排気ガス中のパーティキュレート等をより効率よく捕集することが可能となる。

また、本発明の上記セラミックフィルタを車両の排気ガス浄化装置に用いると、再生処理を繰り返し行っても、長期にわたって排気ガス中のパーティキュレートを漏れなく捕集することができ、触媒を担持させた場合に該触媒の劣化を抑えるこ

10 とができ、衝撃や熱応力等によって生じる微小なクラックを目視できる程度の大きさにまで成長しないので、破壊することがなく、クラックの発生に伴う炭化珪素粒子の脱粒を防止することができ、耐熱性を向上させることができ、そして、自由にその大きさを調整すること等が可能である。

## 15 図面の簡単な説明

図1 (a) は、本発明の炭化珪素焼結体を用いた一体型ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図であり、図1 (b) は、図1 (a) のA-A矢視断面図である。

図2は、構成する炭化珪素粗粒子と炭化珪素微粒子との結合状態の一例（実施

20 例10）を示す本発明の炭化珪素焼結体のSEM写真である。

図3は、構成する炭化珪素粗粒子と炭化珪素微粒子との結合状態の他の例（参考例1）を炭化珪素焼結体のSEM写真である。

図4は、参考例1における結合状態の断面の結晶状態を示す本発明の炭化珪素焼結体のTEM写真である。

図5 (a) は、参考例1における結合状態の断面を2000倍のFE-SEM写真、図5 (b)、図5 (c) は、図5 (a) 中のA、Bそれぞれの位置における元素分析のX線スペクトル図である。

25

図 6 は、炭化珪素焼結体を用いた本発明の集合体型ハニカム構造体の一例を示した斜視図である。

図 7 は、本発明のセラミックフィルタを装着した車両の排気ガス浄化装置の一例を示した断面図である。

- 5 図 8 (a) は、従来のハニカム構造体の一例を示した斜視図であり、図 8 (b) は、図 8 (a) の B-B 矢視断面図である。

図 9 は、比較例 7 における炭化珪素焼結体の SEM 写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 10 ハニカム構造体を有するセラミック焼結体の望ましい具体例として、図 1 に、炭化珪素を用いた一体型ハニカム構造のセラミックフィルタ（以下、単に「一体型ハニカムフィルタ」という）20を示す。この一体型ハニカムフィルタ20は、四角柱状の多孔質体であり、その長手方向に多数のセル21がセル壁23を隔てて並列して配置されている。これらのセル21は、排気ガスの流入側又は排出側  
15 の端部のいずれかが封止材22により封止され、これらのセル21どうしを隔てるセル壁23がフィルタとして機能するようになっている。即ち、一のセル21に流入した排気ガスは、必ずセル壁23を通過した後、他のセル21から流出するようになっている。

- この一体型ハニカムフィルタ20の本体は、とくに前記セル壁23は、粒径の  
20 大きい炭化珪素粗粒子101と粒径の小さい炭化珪素微粒子102および／またはその集合体からなる接合層とからなる多孔質の焼結体により形成されている。即ち、図2および図3に示すように、この一体型ハニカムフィルタは、個々の炭化珪素粗粒子101が、炭化珪素微粒子102、および／またはこれらの炭化珪素微粒子102の群からなる集合体の多結晶質体103（接合層）を介して結合  
25 した構造を具えるものである。

このような一体型ハニカムフィルタ20では、再生処理のとき等に発生する熱応力が、上述したように、炭化珪素微粒子102および／または前記多結晶質体

103からなる接合層の部分の役割によって緩和を受ける。このような緩和のメカニズムは定かでないが、以下のように考えられる。例えば、図3に示すようなSEM等で観察しないと確認できない程度の微細なクラック104が、この多結晶質体103からなる接合層に発生しても、このクラックは、骨格粒子である炭化珪素粗粒子101に伝播し、目視で確認できるような大きなクラックに進展するのを防止するのである。それは、炭化珪素微粒子102および／またはそれらの集合体からなる多結晶質体103によって形成される接合層では、炭化珪素微粒子102がランダムな方向に複雑に入り組んで結合しているためではないかと考えられる。従って、一体型ハニカム構造体20では、再生処理等の後も継続して排気ガス中のパティキュレートを実際に捕集することができる。

なお、炭化珪素微粒子102群により形成された多結晶質体103からなる接合層は、接着・接合作用を有するセラミック接合体またはセラミック粗粒子に比べて強度が小さく破壊しやすいセラミック脆性体としての特性を示すものである。また、これらのセラミック接合体またはセラミック脆性体は、炭化珪素微粒子102が粒子形状を維持したまま多結晶状に凝集したものである。従って、炭化珪素微粒子102が粒子形状を維持することなく融合して一体化したものとは、透過型電子顕微鏡（TEM）での観察により、区別することができる。

また、接合層を構成するこれらの微粒子の界面に、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン、クロム等の金属、それらの金属酸化物を含むことが望ましい。

これらは、セラミックの焼結助剤としての働きの他、応力を緩和作用があるものと考えられる。即ち、セラミックの融点が2000℃程度であるのに比べて、金属の融点は、鉄1540℃、アルミニウム660℃、ニッケル1450℃、チタン1660℃、クロム1860℃のように、低温で溶けやすい。その結果、たとえば、フィルタとして用いる場合、一番熱応力がかかる高温の時、即ち、セラミックが熱膨張等を引き起こす際に、金属が溶け弾性体ようになってセラミック粒子間の応力を緩和したり、セラミック粒子間に空隙を生じさせることによって、セラミックの粒子間の圧縮力が緩和され、その結果として、応力の緩和がで

きるものと考えられる。

また、特に微粒子が、炭化物、窒化物セラミックである場合、粒界は酸化物セラミック（例えば、シリカ）であることが好ましい。炭化物セラミックや窒化物セラミックよりも、酸化物セラミックの方が熱伝導率が低いので、接合層が、炭化物セラミックや窒化物セラミックのみのものに比べて、部分的な断熱効果が生まれ、急激な温度差が生じにくくなって、熱応力を緩和できるものと考えられる。また、焼成を阻害する物質として働くこともある。

本発明において、セラミック焼結体の骨格粒子となる炭化珪素粗粒子 101 は、炭化珪素微粒子 102 の平均粒径よりも大きい平均粒径であればよい。好ましい下限の大きさは  $30\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましい上限の大きさは  $70\text{ }\mu\text{m}$  である。その理由は、 $30\text{ }\mu\text{m}$  未満だと、上記接合層の数が多くなり、厚さが薄くなりすぎるため、該接合層において応力を十分に緩和することができなくなるからである。一方、平均粒径が  $70\text{ }\mu\text{m}$  を超えると、逆に該接合層の数が少なくなり、該接合層を厚く形成することが困難になるため、ハニカム構造体 20 の強度が低くなり、形状が保持できなくなることがある。その上、 $70\text{ }\mu\text{m}$  を超えると、成形して作製する際に、成形不良を発生してしまうことがある。

本発明において、セラミック焼結体の前記接合層を構成している前記炭化珪素微粒子 102 は、炭化珪素粗粒子 101 の平均粒径よりも小さい平均粒径であればよく、好ましい下限の大きさは  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましい上限の大きさは  $2.0\text{ }\mu\text{m}$  である。その理由は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$  未満だと、炭化珪素微粒子の焼成が促進されてしまうので、接合層が粗粒子に取り込まれてしまい、接合層が生じにくくなるものと考えられる。また、炭化珪素微粒子 102 の製造単価が上昇し、コストアップにつながってしまう。一方、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$  を超えると、炭化珪素微粒子 102 による前記接合層の形成が困難になり、該接合層において応力を効果的に緩和することができないからであると考えられる。

前記炭化珪素粗粒子 101 と炭化珪素微粒子 102 との平均粒径比（炭化珪素粗粒子 101 の平均粒径／炭化珪素微粒子 102 の平均粒径）の望ましい下限は

1 5 倍であり、望ましい上限は 2 0 0 倍である。その理由は、1 5 倍未満であると、炭化珪素微粒子 1 0 2 による結合部の形成が困難になり、前記接合層において充分に応力を緩和することができないことがある。一方、2 0 0 倍を超えると、一体型ハニカム構造体 2 0 の強度が極端に低下し、製造時や車両に搭載して使用  
5 したときの振動等で、容易に破壊するからである。

前記炭化珪素粗粒子 1 0 1 と炭化珪素微粒子 1 0 2 との総重量比（炭化珪素粗粒子 1 0 1 の総重量／炭化珪素微粒子 1 0 2 の総重量）の望ましい下限は 1 倍であり、望ましい上限は 9 倍である。その理由は、1 倍未満だと、炭化珪素微粒子 1 0 2 の割合が多いために、前記接合層以外にも炭化珪素微粒子 1 0 2 の凝集部  
10 分が形成され、緻密化され、多孔体となりにくく、また、その部分に熱応力が集中することによって、一体型ハニカム構造体 2 0 が容易に破壊されることが考えられる。一方、9 倍を超えると、炭化珪素微粒子 1 0 2 の割合が少ないために、炭化珪素微粒子 1 0 2 による前記接合層の形成が困難になり、該接合層において充分に応力を緩和することができないからである。

15 セル 3 1 の端部を塞ぐための前記封止材 2 2 は、セル壁 2 3 と同じ多孔質セラミックからなる材料であることが望ましい。その理由は、両者の接着強度を高くするとともに、封止材 2 2 の気孔率をセル壁 2 3 と同様に調整することで、セル壁 2 3 の熱膨張率と封止材 2 2 の熱膨張率との整合を図ることができる。その結果として、製造時や使用時の熱応力によって封止材 2 2 とセル壁 2 3 との間に隙  
20 間が生じたり、封止材 2 2 やこれと接するセル壁 2 3 にクラックが発生したりするのを防止することができる。

上記一体型ハニカムフィルタ 2 0 は、パティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させたり、排気ガス中の CO、HC 及び NO<sub>x</sub> 等の有害な成分を浄化するための触媒を担持させてもよい。即ち、セル壁 2 3 の表面等に触媒を担持し  
25 た一体型ハニカムフィルタ 2 0 は、排気ガス中のパティキュレートを捕集するフィルタとして機能する他、排気ガスに含有される CO、HC 及び NO<sub>x</sub> 等を浄化するための触媒コンバータとしても機能するものになる。

上記一体型ハニカムフィルタ 20 は、主として炭化珪素粗粒子 101 と炭化珪素微粒子 102 とを素材として用いているため、高熱伝導性を示す。従って、熱伝導性に劣る炭化珪素粒子を金属珪素により結合してなる従来のハニカム構造体に比べ、再生処理時にフィルタ内の最高温度が高くなることはなく、触媒の活性を低下させることもない。

前記ハニカムフィルタ 20 に担持させる触媒としては、パティキュレートの燃焼の活性化エネルギーを低下させたり、排気ガス中の CO、HC 及び NO<sub>x</sub> 等の有害な成分を浄化することができるものであればよく、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属等を使用することができる。なかでも、白金、パラジウム、ロジウムからなる、いわゆる三元触媒が好ましい。また、貴金属に加えて、アルカリ金属（元素周期表 1 族）、アルカリ土類金属（元素周期表 2 族）、希土類元素（元素周期表 3 族）、遷移金属元素等が好ましい。

この触媒は、ハニカムフィルタ 20 の気孔表面に担持させていてもよいし、セル壁 23 上に、所定の厚みをもって均一に担持させていてもよい。また、この触媒は、セル壁 23 の表面および／または気孔の表面に均一に担持していてもよいし、ある一定の場所に偏って担持したものでもよい。なかでも、流入側のセル 21 内におけるセル壁 23 の表面又は表面付近の気孔の表面に担持したものが望ましく、その両方に担持したものであることがより好ましい。それは、上記触媒とパティキュレートとが接触しやすいため、パティキュレートの燃焼を効率よく行うことができるからである。

ハニカムフィルタ 20 に上記触媒を付与するときは、ハニカム構造体の表面を予めアルミナ等のサポート材により被覆した後に、該触媒を付与することが望ましい。その理由は、ハニカム構造体の比表面積を大きくして、触媒の分散度を高め、触媒の反応部位を増やすことができるからである。また、サポート材によって触媒金属のシンタリングを防止することができるので、触媒の耐熱性も向上し、圧力損失を小さくすることができる。

触媒を担持した一体型ハニカム構造体は、公知の触媒付 DPF（ディーゼル・

パティキュレート・フィルタ)と同様のガス浄化装置として機能するものである。なお、ここでは、本発明の一体型ハニカム構造体が触媒担持体としても機能する場合の詳しい説明は省略する。

図1に示した一体型ハニカムフィルタ20は、四角柱状であるが、本発明の一体型ハニカム構造体の形状としては、柱状体であれば特に限定されず、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形、楕円形、扇形等からなる柱状体を挙げることができる。

一体型ハニカムフィルタ20を構成する炭化珪素ハニカム構造体の気孔率は特に限定されないが、望ましい下限は30%であり、望ましい上限は80%である。その理由は、構造体の気孔率が30%未満だと、該ハニカムフィルタ20がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、80%を超えると、一体型ハニカムフィルタ20の強度が低下して容易に破壊することがある。なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等の従来公知の方法により測定することができる。

一体型ハニカムフィルタ20の平均気孔径は5 $\mu$ m以下が望ましく、一方、上限は50 $\mu$ m以下である。その理由は、5 $\mu$ m未満だと、パティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、50 $\mu$ mを超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートの捕集効率が下がり、フィルタとして機能しないことがある。

また、図示を省略したが、本発明の一体型ハニカムフィルタでは、外周面にシール材層が形成することが望ましい。

このような一体型ハニカムフィルタは、その外周面にシール材層を形成したものであってもよい。それは、このハニカム構造体外周面にシール材層が形成されることにより、このシール材層により本発明の一体型ハニカム構造体を結束するのに有効であり、衝撃や更なる熱応力等により微小なクラックが目視できるような大きさにまで進展することや、クラックの発生に伴う炭化珪素粒子の脱粒を防止することができるからである。

上記シール材層を構成する材料としては、例えば、無機バインダーと、有機バインダーと、無機繊維および／または無機粒子からなるシール材等を使用することができる。

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末またはウイスキー等が望ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

次に、本発明にかかるセラミックフィルタとしては、上述したような1個のみからなる一体型セラミックフィルタの他、接着性シール材層を介してその複数個を結束してなる集合体型セラミックフィルタとして構成したものがある。

このような集合体型ハニカムフィルタの場合、上記シール材層により熱応力を緩和してフィルタの耐熱性を向上させることができる他、セラミック構造体をユニットとしてその個数を増減させることにより、大きさを自由に調整することができる点で望ましい実施形態である。なお、一体型ハニカムフィルタと集合体型ハニカムフィルタとは、フィルタ機能は同じである。

図4は、本発明の他の実施形態を示すものであり、ハニカム構造体のセラミッ



ク（炭化珪素）焼結体のユニット複数個を、シール材層を介して円柱状に結束させて集合型ハニカムフィルタとしたものを示す斜視図である。この図に示すように、集合型ハニカムフィルタ 10 は、排気ガス浄化用フィルタとして用いられるものであり、ハニカム構造の前記ユニットをシール材層 14 を介してその複数個  
5 を円柱状に結束してハニカムブロック 15 として構成し、このハニカムブロック 15 の周囲にはさらに、排気ガスの漏洩を防止するための別のシール材層 13 を被覆したものである。

この集合型ハニカムフィルタ 10 において、シール材層 14 は、セラミックハニカム構造体ユニット 20 間に介挿され、複数個のセラミックハニカム構造体ユニットどうしを結束して接着する接着剤として機能するものである。一方、シール材層 13 は、前記ユニットの集合体であるハニカムブロック 15 の外周面を取り囲むように形成され、集合型ハニカムフィルタ 10 を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロック 15 の外周面からセルを通過する排気ガスが漏れ出すのを防止するためのシール材層として機能するものであり、セラミック焼結体  
15 本体よりも気体を通過させにくい材質からなることが望ましい。

なお、この集合型ハニカムフィルタ 10 において、シール材層 13 とシール材層 14 とは、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、シール材層 13 及び接着剤層 14 が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じものでもよく、違うものでもよい。

20 ただし、シール材層 14 は、排気ガスの流入が可能な多孔質材料でもよいが、緻密質材料からなるものが好ましく、一方、シール材層 13 は、緻密質材料からなるものが望ましい。それは、シール材層 13 の場合は、集合型ハニカムフィルタ 10 を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカムブロック 15 の外周面から排気ガスが漏れ出すのを防止する目的で用いるものだからである。

25 シール材層 13 およびシール材層 14 を構成する材料としては、例えば、上述した無機バインダー、有機バインダー、無機繊維、無機粒子を配合してなるものを用いることができる。

かかる集合型ハニカムフィルタ 10 は、図 6 に示すような円柱状でもよいが、柱状体であれば、例えば、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形、楕円形等であってもよい。

- かかる集合型ハニカムフィルタ 10 は、ハニカム構造体ユニットを複数個結束  
5 させた後、長手方向に垂直な断面の形状が多角形、円形又は楕円形等となるよう  
に外周部を加工してもよいし、予め前記ハニカム構造体ユニットの断面形状を加工  
した後に、それらを接着剤により結束させることによって、長手方向に垂直な  
断面の形状が多角形、円形又は楕円形等としてもよい。例えば、長手方向に垂直  
な断面の形状が円を 4 分割した扇形である柱状の一体型ハニカム構造体を 4 個結  
10 束させて円柱状の集合型ハニカムフィルタとしたものでもよい。

次に、上述した本発明に係る炭化珪素焼結体を用いてハニカムフィルタを製造する方法の一例について説明する。

- 上記ハニカム構造体が、その全体が単一の炭化珪素焼結体（ハニカム構造体ユニット）から構成された一体型ハニカムフィルタである場合、まず、上述したよ  
15 うな炭化珪素粗粒子及び炭化珪素微粒子を主成分とする原料ペーストを用いて押  
出成形を行い、所望の一体型ハニカムフィルタと略同形状の炭化珪素生成体を作  
製する。

- 上記原料ペーストとしては特に限定されないが、製造後の一体型ハニカムフィルタの気孔率が 30～80%となるものを用いることが望ましく、例えば、上述  
20 したような炭化珪素粗粒子及び炭化珪素微粒子に、バインダー及び分散媒液等を加えたものを用いることができる。

- 上記バインダーとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等をもちいることができる。上記バインダーの配合量は、通常、  
25 炭化珪素粒子 100 重量部に対して、1～20 重量部程度が望ましい。

上記分散媒液としては、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等を用いることができる。上記分散媒液は、上記原料ペーストの粘度

が一定範囲内となるように適量配合される。

これら炭化珪素粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形工程に供される。

5      なお、上記原料ペーストには、焼成を阻害する物質、および／または、焼成を進行させる焼結助剤を添加してもよい。上記炭化珪素微粒子の平均粒径、粒径分布及び配合量に応じて、上記焼成を阻害する物質や上記焼結助剤の平均粒径、粒径分布及び配合量を調整することにより、焼成後のハニカム構造体のセラミック成形体を、上記炭化珪素粗粒子の個々の粒子どうしが、上記炭化珪素微粒子、および／または、上記炭化珪素粒子により形成された多結晶質体からなる接合層を  
10    介して結合した構造のものにすることができる。

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。この成形助剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリビニルアルコール等を用いることができる。

15    上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）、ムライトバルーン等を用いることができる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

20    次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥し、セラミック乾燥体とした後、所定のセルに封止材となる封止材ペーストを充填し、上記セルのいずれか一方の端部を目封じする封口処理を施す。

25    上記封止材ペーストとしては特に限定されないが、後工程を経て製造される封止材の気孔率が30～80%となるものが望ましく、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができる。上記原料ペーストは、炭化珪素粒子に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダーを添加したものであることがより望ましい。そ

の理由は、上記封口処理の途中で封止材ペースト中の炭化珪素粒子が沈降するのを防止できるからである。

次に、上記封止材ペーストが充填された炭化珪素成形体の乾燥体に対して、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、全体が一の多孔質の焼結体から構成された炭化珪素の一体型ハニカムフィルタを製造することができる。

上記乾燥体の脱脂の条件は、従来から多孔質セラミックからなるフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。

上記乾燥体の焼成の条件は、焼成後のハニカム構造体を、上記炭化珪素粗粒子の個々の粒子どうしが、上記炭化珪素微粒子および／または上記炭化珪素粒子の集合体により形成された多結晶質体の接合層を介して結合した構造のものにすることができるよう、上記炭化珪素粗粒子、上記炭化珪素微粒子、上記焼成を阻害する物質、上記焼成を進行させる焼結助剤等の平均粒径、粒度分布および配合量に応じて決定される。具体的には、例えば、 $1800 \sim 2200^{\circ}\text{C}$ 、3時間の条件等が好適に用いられる。

なお、上記一体型ハニカムフィルタに触媒を担持させる場合には、焼成して得られたセラミック焼成体の表面に高い比表面積のアルミナ膜を形成し、このアルミナ膜の表面に白金等の触媒を付与することが望ましい。

炭化珪素焼結体の表面にアルミナ膜を形成する方法としては、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等のアルミニウムを含有する金属化合物の溶液を、炭化珪素焼結体に含浸させて加熱する方法、アルミナ粉末を含有する溶液を炭化珪素焼結体に含浸させて加熱する方法等がある。

アルミナ膜に助触媒等を付与する方法としては、例えば、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等の希土類元素等を含有する金属化合物の溶液を炭化珪素焼結体に含浸させて加熱する方法等を用いることができる。

アルミナ膜に触媒を付与する方法としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ ) 等をセラミック焼成体に含浸させて加熱する方法等を用いることができる。

また、上記ハニカム構造体が、図 6 に示したような、ハニカムユニットをシール材層 1 4 を介して複数個結束して構成した集合体型ハニカムフィルタ 1 0 である場合、ハニカム構造体ユニットの側面に、シール材層 1 4 となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布し、順次他のハニカム構造体ユニットを積層する工程を繰り返す、所定の大きさの角柱状の集合型ハニカム構造体の積層体を作製する。

なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、既に説明しているのでここではその説明を省略する。

次に、ハニカム構造体ユニットの積層体（集合体）を加熱してシール材ペースト層を乾燥、固化させてシール材層 1 4 とし、その後、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図 6 に示したような形状に切削することで、ハニカムブロック 1 5 を作製する。

そして、そのハニカムブロック 1 5 の外周に、上記シール材ペーストを用いてシール材層 1 3 を形成することで、複数個のハニカム構造体ユニットがシール材層 1 4 を介して結束されて形成された集合体型ハニカムフィルタ 1 0 を製造することができる。

本発明のセラミック焼結体を用いられたハニカムフィルタの用途としては、車両の排気ガス浄化装置に用いることが望ましい。図 7 は、ハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

図 7 に示したように、排気ガス浄化装置 6 0 0 は、主に、ハニカムフィルタ 6 0、ハニカムフィルタ 6 0 の外方を覆うケーシング 6 3 0、ハニカムフィルタ 6 0 とケーシング 6 3 0 との間に介挿される保持シール材 6 2 0、及び、ハニカムフィルタ 6 0 の排気ガス流入側に設けられた加熱手段 6 1 0 から構成されており、ケーシング 6 3 0 の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管 6 4 0 が接続されており、ケーシング 6 3 0 の他端部には、外部に連結された排出管 6 5 0 が接続されている。なお、図 7 中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図 7 において、ハニカムフィルタ 6 0 は、図 1 に示した一体型ハニカム

フィルタ 20 であってもよく、図 6 に示した集合体型ハニカムフィルタ 10 であってもよい。

このような構成からなる排気ガス浄化装置 600 では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管 640 を通ってケーシング 630 内に導入され、流入側が開口したセルからハニカムフィルタ 60 内に流入し、セル壁を通過して、このセル壁でパティキュレートが捕集されて浄化された後、流出側が開口したセルからハニカムフィルタ 60 外に排出され、排出管 650 を通って外部へ排出されることとなる。

また、排気ガス浄化装置 600 では、ハニカムフィルタ 60 のセル壁に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、ハニカムフィルタ 60 の再生処理が行われる。

上記再生処理では、加熱手段 610 を用いて加熱されたガスをハニカムフィルタ 60 のセルの内部へ流入させることで、ハニカムフィルタ 60 を加熱し、セル壁に堆積したパティキュレートを燃焼除去する。また、ポストインジェクション方式を用いてパティキュレートを燃焼除去してもよい。

## 実施例

以下に実施例を掲げ、図面を参照して本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

### 20 (本発明の実施例 1)

(1) 平均粒径  $30\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 (炭化珪素粗粒子) 70 重量%と、平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 (炭化珪素微粒子) 30 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー (メチルセルローズ) を 15 重量部、水を 20 重量部加えて混練して原料ペーストを作製した。

25 なお、上記炭化珪素微粒子としては、予め硝酸、フッ酸、塩酸等により酸洗浄した後に、焼結助剤として、平均粒子直径が  $0.1\ \mu\text{m}$ 、粒径分布が平均粒径に対して  $\pm 10\%$  以内の鉄粉末を炭化珪素微粒子 100 重量部に対して 0.7 重量部

添加したものを使用した。

次に、上記原料ペーストに可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図1(a)に示したものと略同じ断面形状のセラミック成形体を作製した。次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記セラミック成形体を乾燥し、  
5 セラミック乾燥体とした、その後、上記セラミック成形体と同じ組成のペーストを所定のセルに充填し、再び乾燥機を用いて乾燥した。次に、その乾燥体を400℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下1900℃、3時間の条件で焼成を行い、図1に示すような、気孔率が50%、平均気孔径が12μm、大きさが34mm×34mm×150mm、セルの数が324個、セル壁23の厚さが0.4mm  
10 の炭化珪素焼結体からなるハニカムフィルタ20を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー30重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて、ハニカム構造のフィルタユニットを16個(4個×4個)結束し、次いで、  
15 ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、図6に示すような、直径14.4mm×長さ150mmの円柱状のハニカムブロック15を作製した。このとき、一体型ハニカムフィルタユニットを結束するシール材層14の厚さは、1.0mmとなるように調整した。

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー(シ  
20 ョット含有率:3%、繊維長:0.1~100mm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル(ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率:30重量%)7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%、及び、水39重量%を混合、混練してシール材用ペーストを調製した。

25 上記シール材用ペーストを用いて、前記ハニカムブロック15の外周面に、厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、図6に示すような円柱状で、主として炭化珪素焼結体

からなる集合体型ハニカムフィルタ 10 を製造した。

(3)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  を 1, 3-ブタンジオール中に投入し、 $60^\circ\text{C}$  で 5 時間攪拌することにより  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  を 30 重量%含有する 1, 3-ブタンジオール溶液を作製した。この 1, 3-ブタンジオール溶液中に集合体型ハニカム構造体 10 を浸漬した後、 $150^\circ\text{C}$  で 2 時間、 $400^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱し、更に  $80^\circ\text{C}$  の水に 2 時間浸漬した後、 $700^\circ\text{C}$  で 8 時間加熱して集合体型ハニカムフィルタ 10 の表面にアルミナ層を形成した。

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  をエチレングリコール中に投入し、 $90^\circ\text{C}$  で 5 時間攪拌することにより  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  を 6 重量%含有するエチレングリコール溶液を作製した。このエチレングリコール溶液中に、表面にアルミナ層を有する集合体型ハニカムフィルタ 10 を浸漬し、次いで、 $150^\circ\text{C}$  で 2 時間、窒素雰囲気中  $650^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱して、集合体型ハニカムフィルタ 10 の表面に、希土類酸化物含有アルミナ層からなる触媒層を形成した。

白金濃度 4.53 重量%のジニトロジアンミン白金硝酸 ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ ) を蒸留水で希釈し、得られたその溶液中に、表面に希土類酸化物含有アルミナ層が形成された集合体型ハニカムフィルタ 10 を浸漬し、表面に、Pt が  $2\text{ g/L}$  となるように付着させ、その後、 $110^\circ\text{C}$  で 2 時間、窒素雰囲気中  $500^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱して、集合体型ハニカムフィルタ 10 の表面に、平均粒子直径  $2\text{ nm}$  の白金触媒を担持させた。

(本発明の実施例 2 ~ 11)

原料ペーストを作製する際に使用する炭化珪素粗粒子及び炭化珪素微粒子の平均粒子直径、炭化珪素粗粒子と炭化珪素微粒子との配合比、及び、セラミック乾燥体を焼成して一体型ハニカムフィルタ 20 を製造する際の焼成温度を下記の表 1 に示したように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、円柱状で、主として炭化珪素焼結体からなり、白金触媒を担持させた集合体型ハニカムフィルタ 10 を製造した。

(参考例 1)



平均粒径  $30\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末（炭化珪素粗粒子）70重量%と、平均粒子直径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末（炭化珪素微粒子）30重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を15重量部、水を20重量部加えて混練して原料ペーストを作製した。

- 5    5    なお、上記炭化珪素微粒子としては、予め硝酸により酸洗浄した後に、焼結助剤として、平均粒子直径が  $0.1\ \mu\text{m}$ 、粒径分布が平均粒径に対して  $\pm 10\%$  以内の鉄粉末を炭化珪素微粒子100重量部に対して0.7重量部添加したものを使用した。

- 次に、上記原料ペーストに可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、
- 10    10    押出成形を行い、図6に示したものと略同じ断面形状のセラミック成形体を作製した。次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記セラミック成形体を乾燥し、セラミック乾燥体とした後、上記セラミック成形体と同じ組成のペーストを所定のセル内に充填し、再び乾燥機を用いて乾燥した。次に、 $400^\circ\text{C}$ で脱脂処理し、常圧のアルゴン雰囲気下 $1900^\circ\text{C}$ 、3時間の条件で焼成を行うことにより、図6に
- 15    15    示したような、気孔率が50%、平均気孔径が $12\ \mu\text{m}$ 、直径 $144\text{mm}$ ×長さ $150\text{mm}$ 、セル壁23の厚さが $0.4\text{mm}$ の炭化珪素焼結体からなる円柱状のハニカムフィルタ30を製造した。

（2）上述の（1）で製造したハニカムフィルタ30に、本発明実施例1の（3）と同様にして、触媒を付与した。

- 20    （比較例1～9）

- 原料ペーストを作製する際に使用する炭化珪素粗粒子および炭化珪素微粒子の平均粒径、炭化珪素粗粒子と炭化珪素微粒子との配合比、セラミック乾燥体を焼成して一体型ハニカムフィルタ20を製造する際の焼成温度、及び、炭化珪素微粒子に添加する鉄粉末の粒径分布を下記の表1に示したように変更したこと以外
- 25    25    は、実施例1と同様にして、円柱状で、主として炭化珪素焼結体からなり、白金触媒を担持させた集合体型ハニカムフィルタ10を製造した。

なお、比較例2では、原料ペーストに可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混

練した後、押出成形を行い、図 1 (a) に示したものと略同じ断面形状のセラミック成形体を作製しようとしたが、成形不良であったため、以後の工程は行わなかった。

また、比較例 5 で製造されたハニカム構造体は、焼成不良のため強度が不十分なものであった。

(比較例 10)

(1) 平均粒径 32.6  $\mu\text{m}$  の  $\alpha$  型炭化珪素粉末 70 重量%と、平均粒径 4.0  $\mu\text{m}$  の金属珪素 30 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー (メチルセルロース) を 6 重量部、界面活性剤を 2.5 重量部、水を 24 重量部加えて混練して原料ペーストを作製した。

次に、上記原料ペーストを用いて押出成形を行い、図 1 (a) に示したものと略同じ断面形状のセラミック成形体を作製した。次に、マイクロ波乾燥機を用いて上記セラミック成形体を乾燥し、セラミック乾燥体とした後、上記セラミック成形体と同じ組成のペーストを所定のセル内に充填し、再び乾燥機を用いて乾燥した。次に、酸化雰囲気において 550℃で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 1600℃、3 時間の条件で焼成を行うことにより、図 1 (a) に示したような、気孔率が 50%、平均気孔径が 20  $\mu\text{m}$ 、大きさが 34 mm×34 mm×150 mm、セルの数が 324 個、セル壁 23 の厚さが 0.4 mm の炭化珪素-金属珪素焼結体からなる一体型ハニカムフィルタ 20 を製造した。

(2) 上述の (1) で製造した一体型ハニカムフィルタ 20 を用いたこと以外は、実施例 1 の (2) 及び (3) と同様にして、円柱状で、主として炭化珪素-金属珪素焼結体からなり、白金触媒を担持させた集合体型ハニカムフィルタ 10 を製造した。

(評価試験)

(1) 炭化珪素粒子の結合状態

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカムフィルタについて、10 mm×10 mm の範囲を SEM により 2000 倍で観察し、炭化珪素粗粒子の個々の粒子

どうしが1以上の炭化珪素微粒子、および／または、炭化珪素粒子により形成された多結晶質体を介して結合しているか否か、即ち、結合部の有無を確認した。その結果を下記の表1に示した。実施例10の2000倍のSEM写真を、図2に示す。比較例7の5000倍のSEM写真を、図9に示す。

5 (2) 再生処理時におけるクラックの発生の有無

本発明実施例、参考例および比較例に係るハニカム構造体を用いて、図6に示したような排気ガス浄化装置を作製し、エンジンの排気通路に配設した。上記エンジンを回転数3000rpm、トルク50Nmで所定の時間運転し、その後に再生処理（ポストインジェクション方式）を100回繰り返し行い、ハニカム構造体10にクラックが発生したか否かを目視観察及びSEM観察により確認した。その結果を下記の表1に示した。

なお、この実験後の、参考例1の5000倍のSEM写真を図3に示す。また、この実験前の実施例1のTEM写真を図4に示す。このとき、定性分析、元素マッピングを行った結果、左下部が粗粒子101の単結晶の炭化珪素であって、右上部には、微粒子102の炭化珪素が多結晶化して接合層103となっていることがわかった。また、微粒子間に鉄が含まれる場合105（白い箇所）であることがわかった。

図5（a）は、同じサンプルをFE-SEMで2000倍で測定した結果を示し、図5（b）、（c）に図5（a）中のA、Bそれぞれの位置における元素分析をX線で定性分析した結果のX線スペクトル図である。これらの図に示すように、Aには炭化珪素からなる粗粒子101がみられ、Bには鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン、クロムがみられた。

(3) 再生処理後の白金触媒の平均粒径

25 評価試験（2）後の各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体について、白金触媒を透過型電子顕微鏡（TEM）により観察し、その平均粒径を求めた。その結果を下記の表1に示した。

表 1

	平均粒径( $\mu\text{m}$ )		平均粒径 比	配合比 (粗粒子:微粒子)	鉄粉末の平均粒径 に対する粒径分布(%)	焼成温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	接合層 の有無	クラック の有無	白金の平均 粒径(nm)
	粗粒子	微粒子							
実施例1	30	0.5	60	7:3	10	1900	有り	無し	15
実施例2	40	0.5	80	7:3	10	2000	有り	無し	15
実施例3	50	0.5	100	7:3	10	2050	有り	無し	15
実施例4	60	0.5	120	7:3	10	2100	有り	無し	15
実施例5	70	0.5	140	7:3	10	2150	有り	無し	15
実施例6	40	0.5	80	5:5	10	2000	有り	無し	15
実施例7	40	0.5	80	9:1	10	2000	有り	無し	15
実施例8	40	0.5	80	7:3	10	1800	有り	無し	15
実施例9	40	0.5	80	7:3	10	2200	有り	無し	15
実施例10	30	2.0	15	7:3	10	1900	有り	無し	15
実施例11	40	0.2	200	7:3	10	1900	有り	無し	15
参考例1	30	0.5	60	7:3	10	1900	有り	微小クラック 有り	15
比較例1	25	0.5	50	7:3	50	1900	無し	有り	15
比較例2	80	0.5	160	7:3	50	—	—	—	—
比較例3	40	0.5	80	10:0	—	2000	無し	有り	15
比較例4	40	0.5	80	4:6	50	2000	無し	有り	15
比較例5	40	0.5	80	7:3	50	1600	—	—	—
比較例6	40	0.5	80	7:3	50	2300	無し	有り	15
比較例7	11	0.5	22	7:3	50	2200	無し	有り	15
比較例8	20	2.0	10	7:3	50	1900	無し	有り	15
比較例9	50	0.2	250	7:3	50	2000	無し	有り	15
比較例10	32.6	4.0	8	7:3	—	1600	有り	無し	50

表 1 に示したように、実施例 1 ～実施例 11 にいたる接合層を有するハニカムフィルタでは、比較例 1 ～ 9 と異なり、再生処理を繰り返し行っても目視できるような大きさのクラックは生じなかった。なお、参考例 1 に係るハニカムフィルタでは、外周面をシール材により締め付けていないため、SEM 観察により微小クラックが見られた。

また、炭化珪素粒子のみを焼結させてなるハニカム構造体では、炭化珪素と金属珪素とを焼結させてなるハニカム構造体（比較例 10）よりも、再生処理を繰り返した後の白金触媒の平均粒子直径が小さく、白金触媒の活性が高かった。（従来例）

特開昭 60-264365 号公報に開示されている多孔質炭化珪素焼結体は、炭化珪素の板状結晶により三次元の網目構造を構成していることを特徴とするものであり、粒径の異なる炭化珪素粒子により多孔質構造を構成している本発明のセラミック焼結体とは全く異なるものである。

また、特開平 4-187578 号公報には、粒径の大きな  $\alpha$  型炭化珪素粉末と、粒径の小さな  $\beta$  型炭化珪素粉末とを用いた炭化珪素からなる焼結体の製造方法は、高温で安定な  $\alpha$  型炭化珪素を粒成長させることなく、 $\beta$  型炭化珪素を粒成長させることで、焼結体を形成している。

また、特開平 5-139861 号公報、特開平 9-202671 号公報および特開 2000-16872 号公報においても、同様の炭化珪素からなる焼結体の製造方法が開示されている。

しかしながら、これらの従来例は、いずれも炭化珪素粗粒子同士の体積拡散、および、粒界拡散を十分に進行させており、加えて、不安定な  $\beta$  型炭化珪素粉末を  $\alpha$  型炭化珪素粉末に相転移させることで、炭化珪素粗粒子および炭化珪素微粒子を同一の結晶構造にして一体化させる技術であって、本発明の接合層とは異なるものである。

また、特開 2001-97776 号公報に開示されている多孔質炭化珪素焼結体は、ネック部がなめらかな曲線状になっていることを特徴とするものであり、

ネック部がなめらかなものとなるように高温で焼成されていることから、焼成後においても炭化珪素微粒子が粒子形状をとどめるものではないし、多結晶質体により接合層が形成されたものでもないため、本発明のセラミック焼結体とは異なるものである。

5

#### 産業上の利用可能性

上記セラミック焼結体の用途は特に限定されるものではないが、例えば、セラミックヒータ、プローブカード、ウエハプローバ用基板等の半導体製造および／または検査装置用の基板、集積回路基板、液晶表示装置に用いられる基板、セラ

10 ミックフィルタの分野において有用である。

## 請求の範囲

1. セラミック粗粒子と、このセラミック粗粒子の間にあってこれらを繋ぐように存在し、該セラミック粗粒子の平均粒径よりも小さい平均粒径のセラミック微  
5 粒子を含む接合層と、からなることを特徴とするセラミック焼結体。
2. 前記セラミック粗粒子は、単結晶体であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載のセラミック焼結体。
3. 前記接合層は、前記セラミック粗粒子より小さい平均粒径のセラミック微粒子および／またはこれらの集合体の焼結体によって形成されていることを特徴と  
10 する請求の範囲 1 に記載のセラミック焼結体。
4. 前記接合層は、前記セラミック粗粒子よりも強度が小さい脆性体であることを特徴とする請求の範囲 1 または 3 に記載のセラミック焼結体。
5. 前記接合層は、複数個のセラミック微粒子からなる多結晶体であることを特徴とする請求の範囲 3 に記載のセラミック焼結体。
- 15 6. 前記接合層は、前記セラミック微粒子が粒界を残存したまま焼結されたものであることを特徴とする請求の範囲 5 に記載のセラミック焼結体。
7. 前記接合層は、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン、クロムおよび酸化物から選ばれるいずれか 1 種以上の焼結助剤を含有することを特徴とする請求の範囲 1 または 3 に記載のセラミック焼結体。
- 20 8. 前記焼結助剤の含有量は、セラミック粗粒子中に含まれる焼結助剤の量よりも多くしたことを特徴とする請求の範囲 7 に記載のセラミック焼結体。
9. 前記セラミック粗粒子および前記接合層は、炭化珪素にて形成されていることを特徴とする請求の範囲 1 または 3 に記載のセラミック焼結体。
10. 前記セラミック粗粒子と前記セラミック微粒子との平均粒径比が、15 :  
25 1 ~ 1 : 200であることを特徴とする請求の範囲 1 または 3 に記載のセラミック焼結体。
11. 前記セラミック粗粒子と前記セラミック微粒子との総重量比は、1 : 1 ~

- 1 : 9であることを特徴とする請求の範囲1または3に記載のセラミック焼結体。
12. 多孔質体であることを特徴とする請求の範囲1に記載のセラミック焼結体。
13. ガスの流路となる多数のセルがセル壁を隔てて長手方向に並列しており、かつこれらのセルのうちのいずれか一方の端部が封止された、柱状の多孔質セラ
- 5 ミック部材の1つまたは複数個の組合わせからなるハニカム構造のセラミックフィルタであって、このフィルタ本体が、セラミック粗粒子と、このセラミック粗粒子の間にあってこれらを繋ぐように存在し、該セラミック粗粒子の平均粒径よりも小さい平均粒径のセラミック微粒子を含む接合層と、からなることを特徴とするセラミック焼結体によって形成されていることを特徴とするセラミックフィ
- 10 ルタ。
14. 前記セラミック粗粒子は、単結晶体であることを特徴とする請求の範囲13に記載のセラミックフィルタ。
15. 前記接合層は、前記セラミック粗粒子の平均粒径よりも小さい平均粒径のセラミック微粒子および/またはこれらの集合体の焼結体によって形成されている
- 15 ことを特徴とする請求の範囲13に記載のセラミックフィルタ。
16. 前記接合層は、前記セラミック粗粒子よりも強度が小さい脆性体であることを特徴とする請求の範囲13または15に記載のセラミックフィルタ。
17. 前記接合層は、複数個のセラミック微粒子からなる多結晶体であることを特徴とする請求の範囲15に記載のセラミックフィルタ。
- 20 18. 前記接合層は、前記セラミック微粒子が粒界を残存したまま焼結されたものであることを特徴とする請求の範囲17に記載のセラミックフィルタ。
19. 前記接合層は、鉄、アルミニウム、ニッケル、チタン、クロムおよび酸化物から選ばれるいずれか1種以上の焼結助剤を含有することを特徴とする請求の範囲13または15に記載のセラミックフィルタ。
- 25 20. 前記焼結助剤の含有量は、セラミック粗粒子中に含まれる焼結助剤の量よりも多くしたことを特徴とする請求の範囲19に記載のセラミックフィルタ。
21. 前記セラミック粗粒子および前記接合層は、炭化珪素にて形成されている



ことを特徴とする請求の範囲 1 3 または 1 5 に記載のセラミックフィルタ。

2 2. 前記セラミック粗粒子と前記セラミック微粒子との平均粒径比が、1 5 : 1 ~ 1 : 2 0 0 であることを特徴とする請求の範囲 1 3 または 1 5 に記載のセラミックフィルタ。

5 2 3. 前記セラミック粗粒子と前記セラミック微粒子との総重量比は、1 : 1 ~ 1 : 9 であることを特徴とする請求の範囲 1 3 または 1 5 に記載のセラミックフィルタ。

2 4. 前記セラミック焼結体が、多孔質体であることを特徴とする請求の範囲 1 3 に記載のセラミックフィルタ。

Fig. 1 (a)

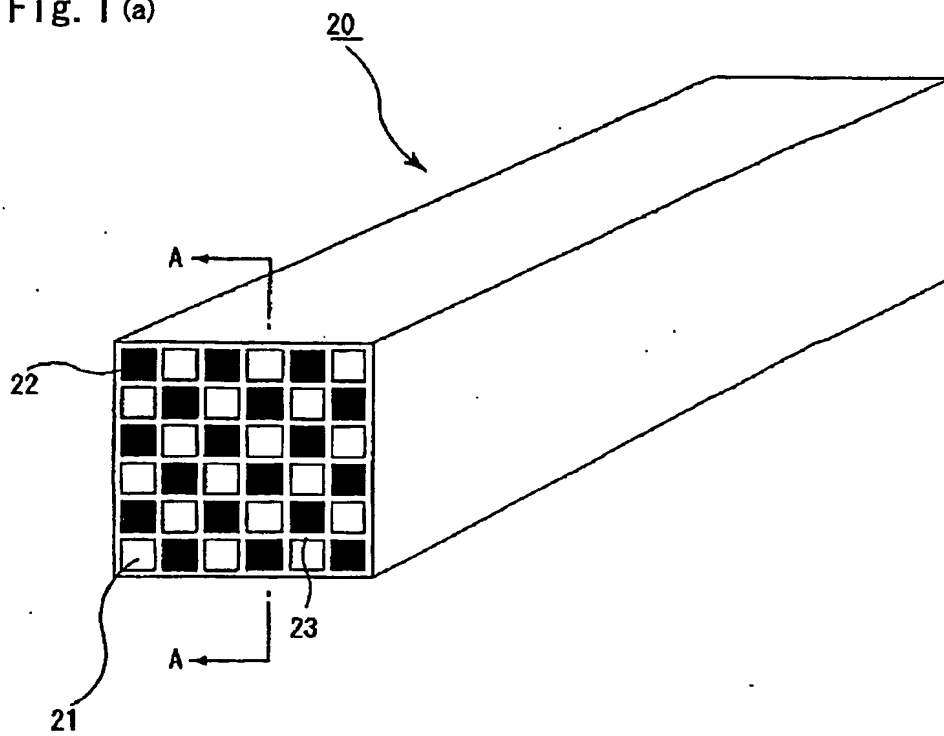
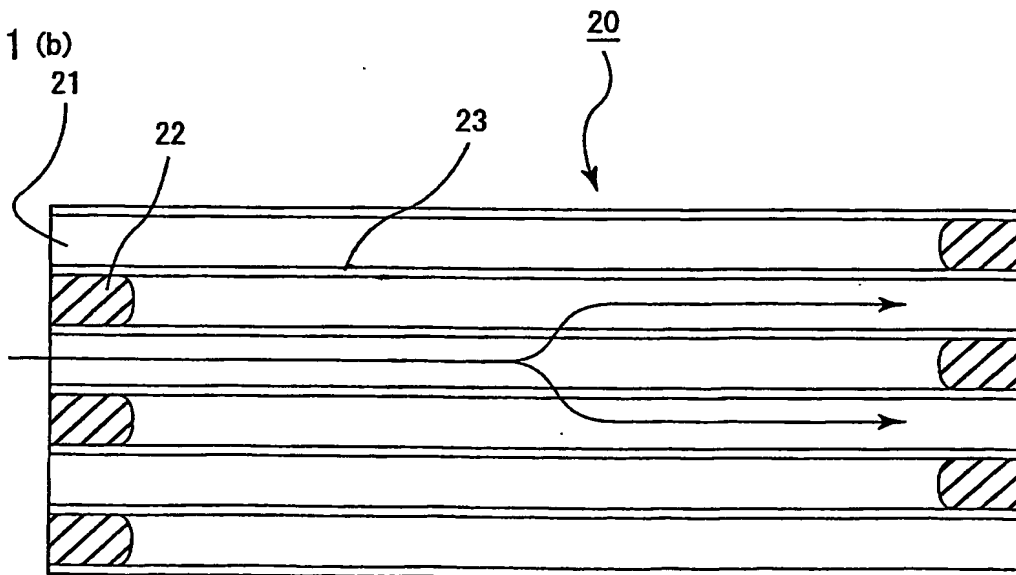


Fig. 1 (b)



A-A矢視断面図

Fig. 2

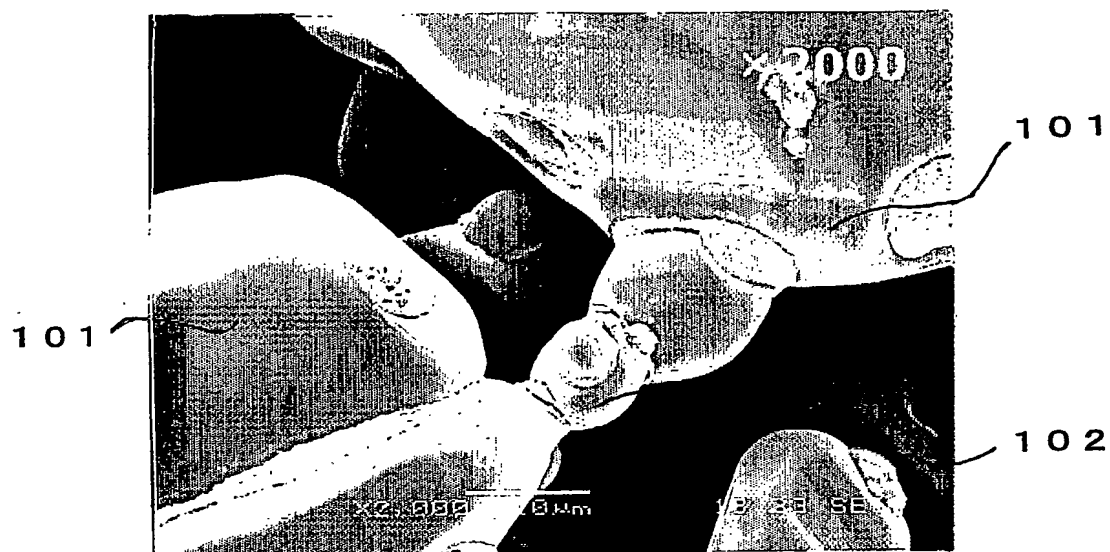
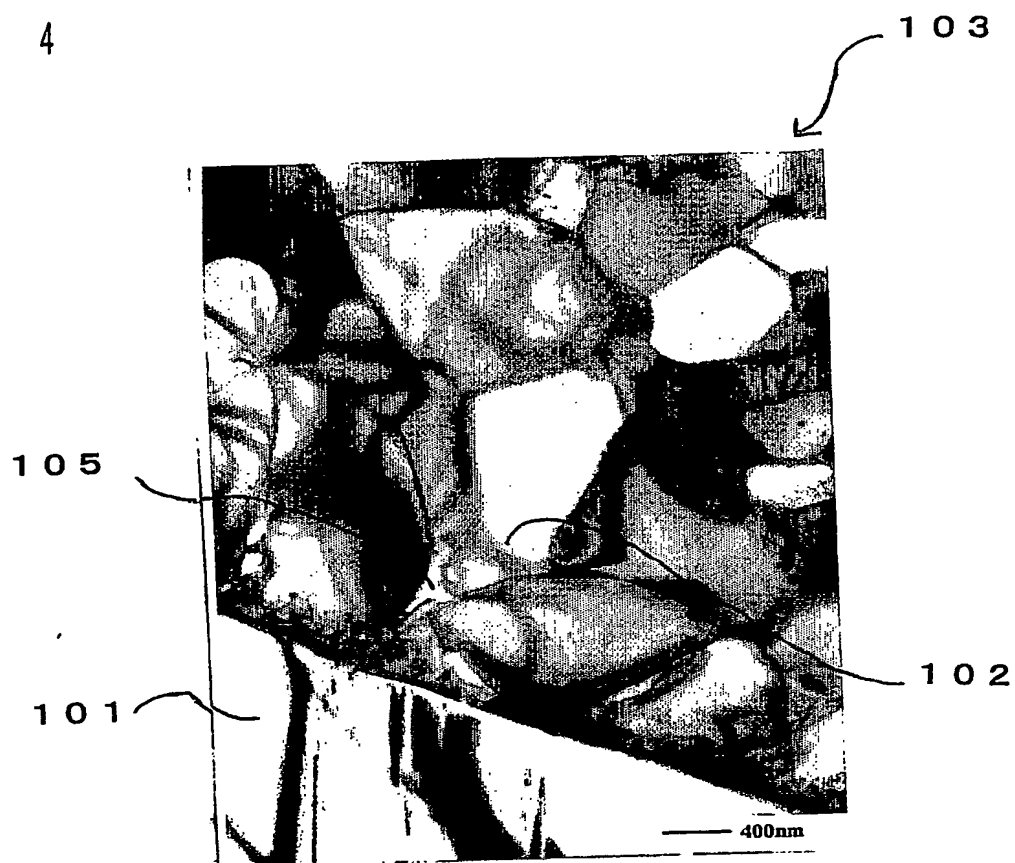
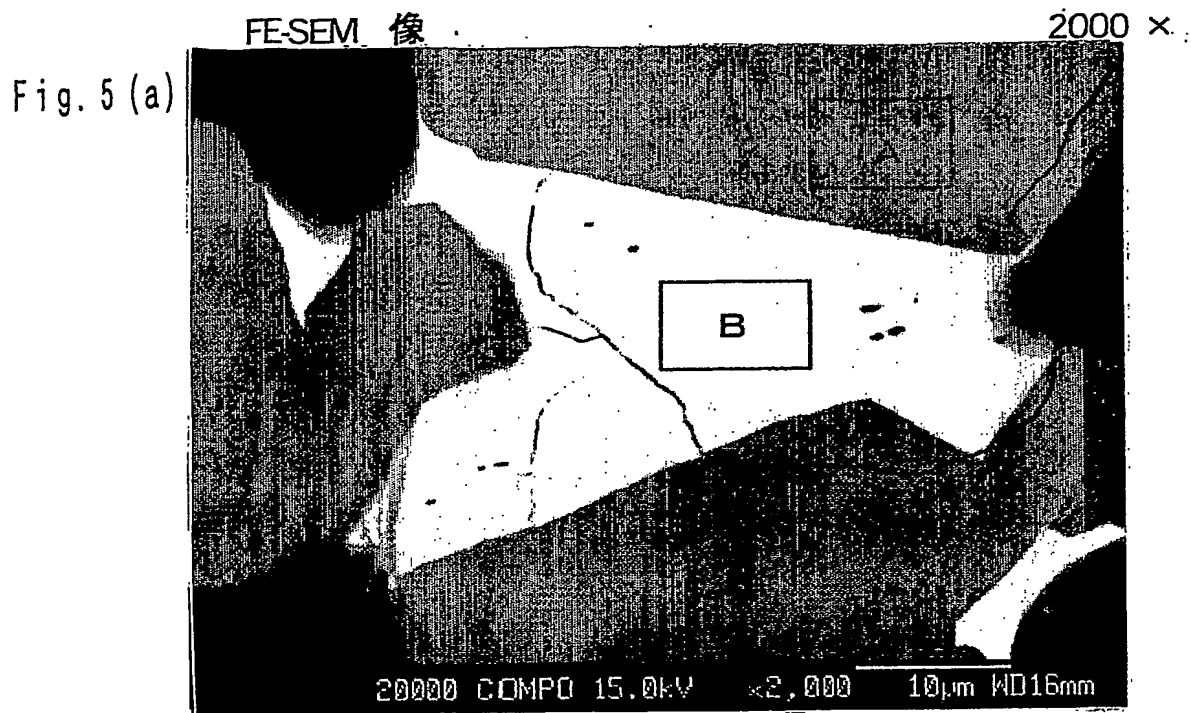


Fig. 3



Fig. 4





X線スペクトル

Fig. 5 (b)

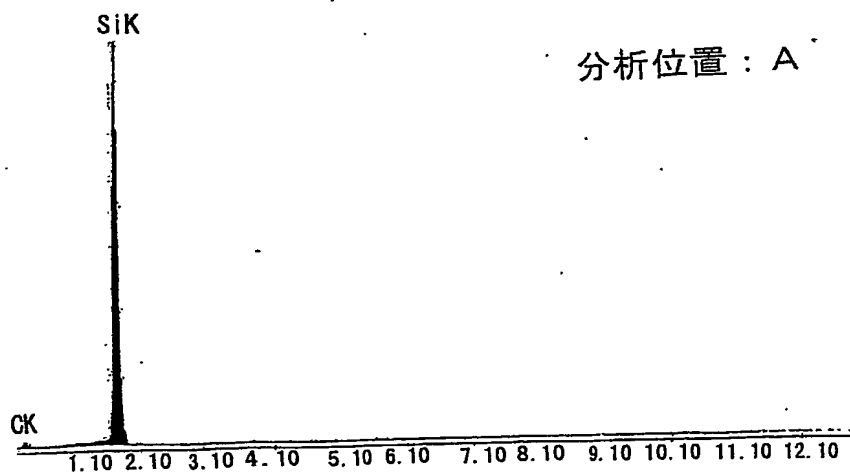


Fig. 5 (c)

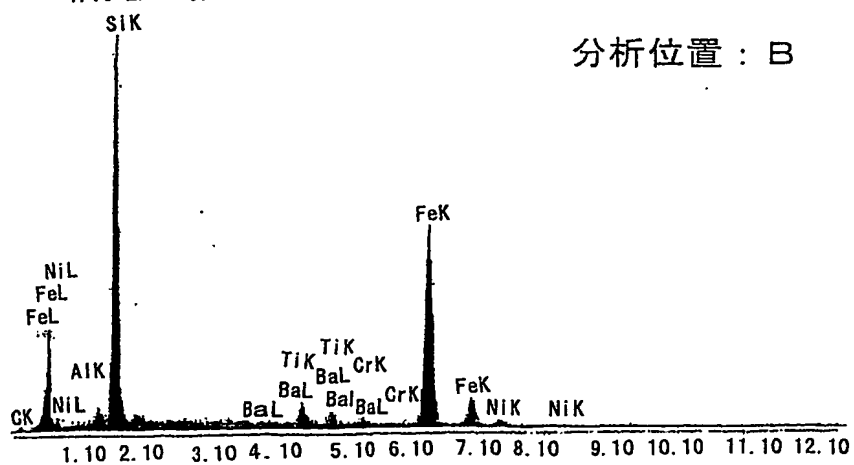


Fig. 6

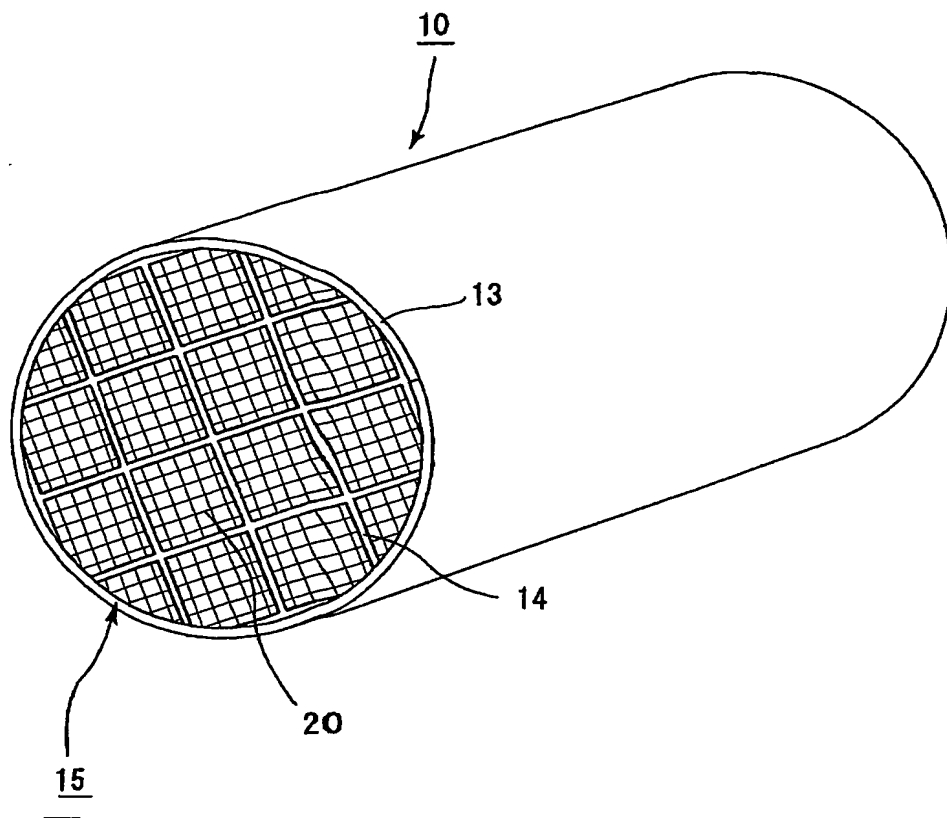
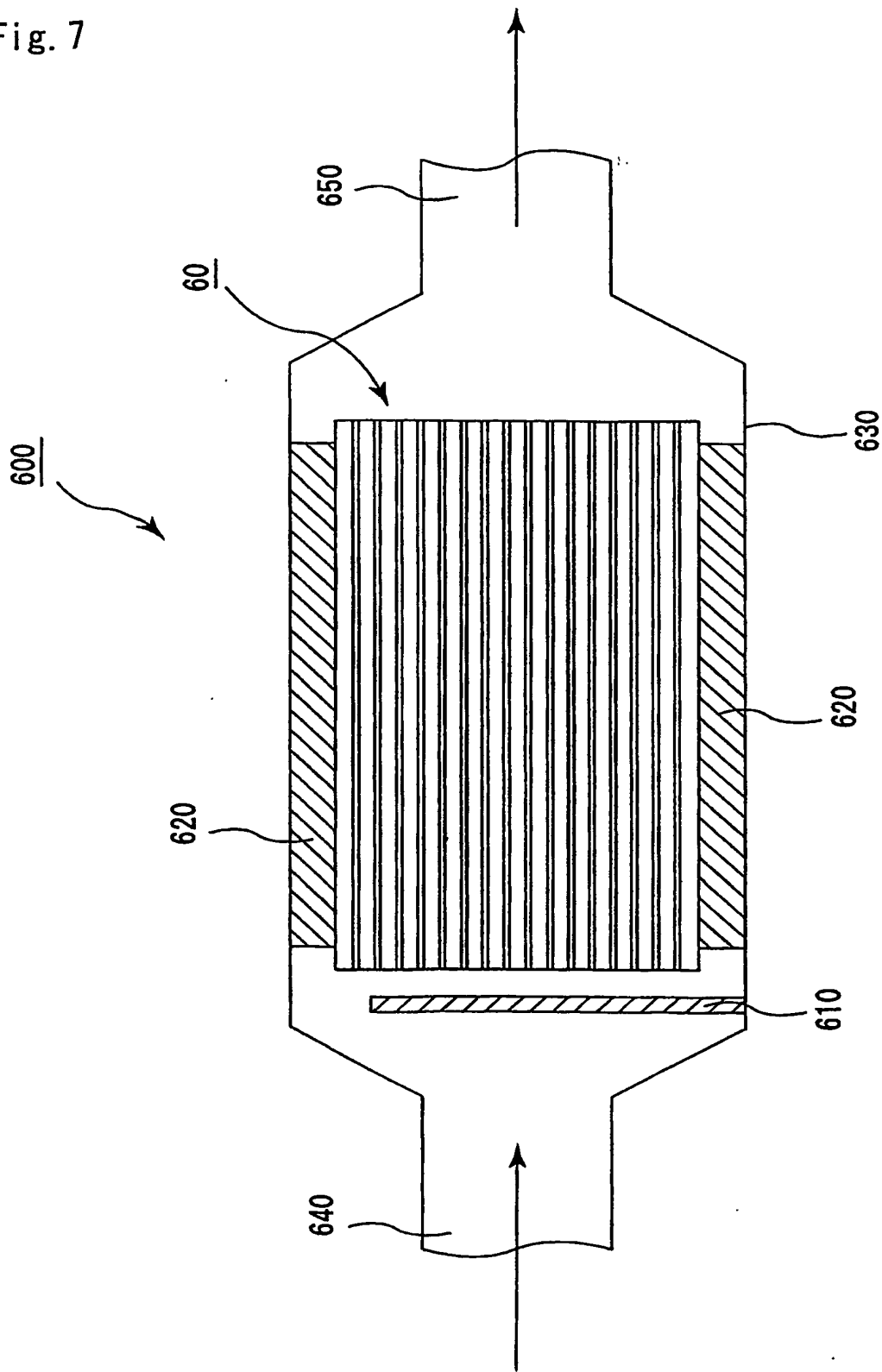


Fig. 7



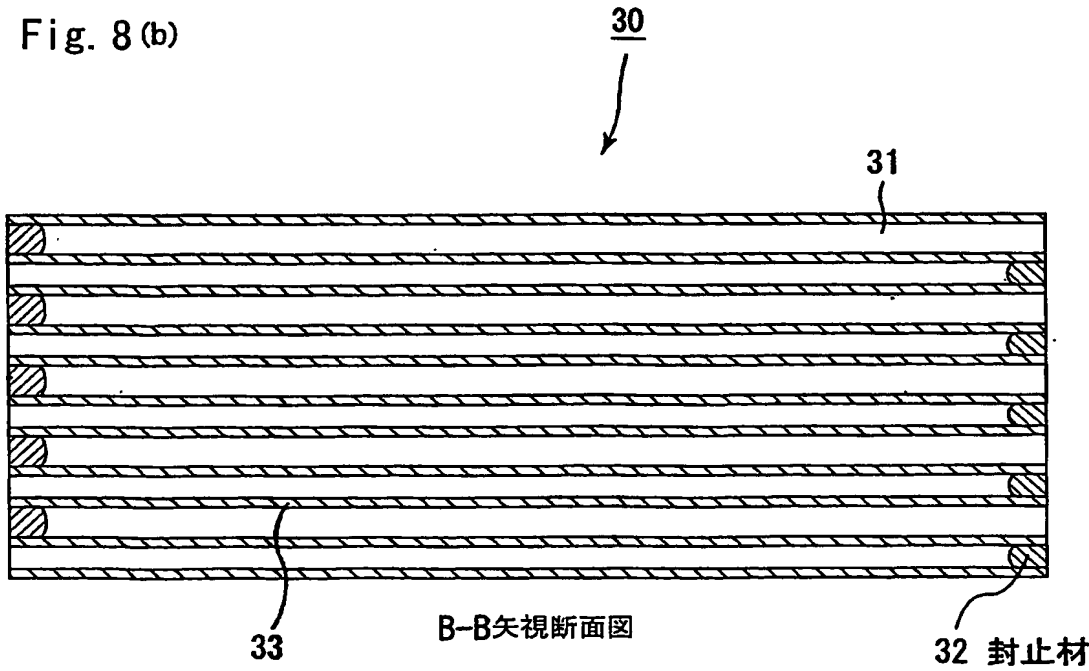
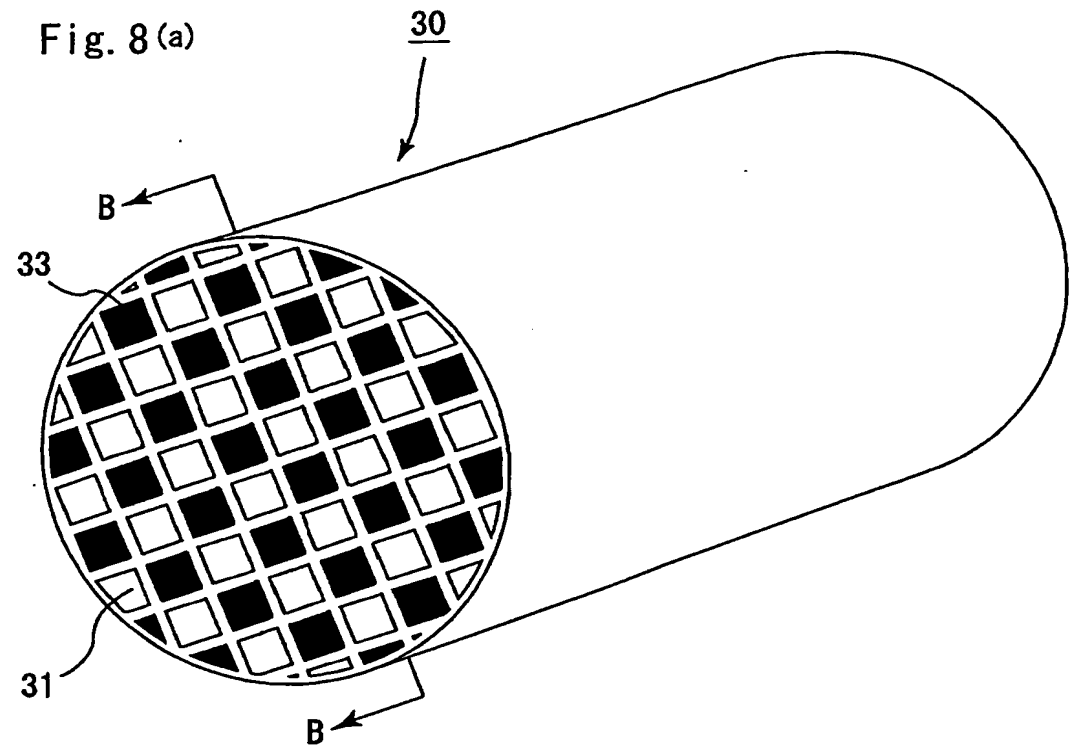
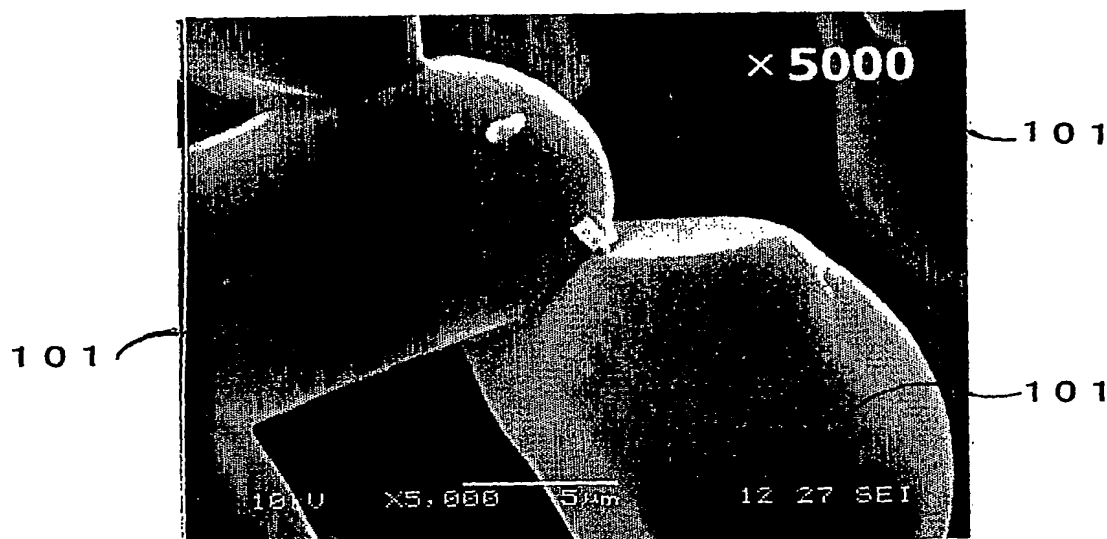




Fig. 9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013705

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/565, C04B38/00, B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/00-35/565, C04B38/00-38/10, B01D39/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-100505 A (Toto Ltd.),	1, 3-6, 10-12
Y	02 April, 1992 (02.04.92), Claims; page 2, upper right column, lines 10 to 14; page 2, lower left column, lines 18 to 20; Fig. 2 & EP 471910 A1 & US 5098571 A	2, 7-9, 13-24
Y	JP 2002-274947 A (Ibiden Co., Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Par. No. [0031]; Fig. 3 (Family: none)	9, 13-24
Y	JP 63-95159 A (Hitachi, Ltd.), 26 April, 1988 (26.04.88), Claim 7 (Family: none)	2, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 October, 2004 (25.10.04)Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/013705

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-196370 A (LANXIDE TECHNOLOGY CO., LP), 01 August, 1995 (01.08.95), Par. No. [0008] & EP 538735 A2 & US 5204294 A	7, 8, 19, 20

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B35/565, C04B38/00, B01D39/20

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B35/00-35/565, C04B38/00-38/10, B01D39/20

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 4-100505 A (東陶機器株式会社) 1992. 0 4. 02, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第10-14行, 第2頁 左下欄第18-20行, 第2図 & EP 471910 A1 & US 5098571 A	1, 3-6, 10-12 2, 7-9, 13-24
Y	JP 2002-274947 A (イビデン株式会社) 200 2. 09. 25, 【0031】, 【図3】 (ファミリーなし)	9, 13-24
Y	JP 63-95159 A (株式会社日立製作所) 1988. 0 4. 26, 請求項7 (ファミリーなし)	2, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁

4T

8928

電話番号 03-3581-1101 内線 3415

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 7-196370 A (ランクサイド・テクノロジー・カンパニー・エルピー) 1995. 08. 01, 【0008】 & E P 538735 A2 & US 5204294 A	7, 8, 19, 20